

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-221394  
(43)Date of publication of application : 01.10.1986

(51)Int.Cl. C25D 3/56

(21)Application number : 60-061004 (71)Applicant : C UYEMURA & CO LTD  
(22)Date of filing : 27.03.1985 (72)Inventor : KUBO MITSUYASU  
UOTANI HIROSHI  
MURAKAMI TORU

**(54) ELECTROPLATING METHOD**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve the wear resistance and heat resistance of a plating film by using an Ni plating liquid into which an amine borane compd. and water-insoluble materials are incorporated in executing electroplating.

**CONSTITUTION:** The amine borane compd. such as dimethyl amine borane is added at about  $\geq 4\text{g/l}$  to the Ni (alloy) plating liquid having a prescribed compsn. The insoluble materials consisting of various granular materials, pulverous inorg. particles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc., pulverous org. particles of polytetrafluoroethylene, etc. and fibers such as glass fibers are selected and are added at about 5W500g into 1l plating liquid. A quaternary ammonium salt is added in addition to the amine borane compd. thereto if necessary. An object to be plated is electroplated by using the plating liquid having such compsn. The plating film obt. by the above-mentioned method is highly resist ant to wear and is provided with characteristics such as lubricity, non-tackiness, release property, water repellency, heat resistance and corrosion resistance.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 特許公報 (B2)

平4-45600

⑤Int.CI.<sup>5</sup>C 25 D 15/02  
3/56  
15/02

識別記号

101

H

J

庁内整理番号

7179-4K  
8414-4K  
7179-4K

⑪⑪公告 平成4年(1992)7月27日

発明の数 2 (全9頁)

## ④発明の名称 電気めつき方法

⑪特 願 昭60-61004

⑪公 開 昭61-221394

⑪出 願 昭60(1985)3月27日

⑪昭61(1986)10月1日

⑫発明者 久保 光康 大阪府寝屋川市高宮652-85

⑫発明者 魚谷 鴻 大阪府枚方市東山1丁目29-2

⑫発明者 村上 透 大阪府枚方市桜丘町5-15-302

⑪出願人 上村工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

⑪代理人 弁理士 小島 隆司

審査官 鳴井 義夫

1

2

## ④特許請求の範囲

1 アミンポラン化合物と金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに纖維から選ばれる1種以上の水不溶性物質とを含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とする電気めつき方法。

2 アミンポラン化合物と、第4級アンモニウム塩と、金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに纖維から選ばれる1種以上の水不溶性物質とを含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とする電気めつき方法。

## 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はアミンポラン化合物及び水不溶性物質、更に第4級アンモニウム塩を必要により含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて電気めつきする方法に関する。

## 従来技術及びその問題点

従来、機械類の摺動部品、自動車のピストン及びシリンダー等には硬質クロムめつき或いはSiC(シリコンカーバイド)や $\alpha$ -BN(六方晶窒化ほう素)を共析させた複合ニッケルーリン電気めつきや無電解複合めつき等の表面処理が施されてきた。しかしながら、これらの方法は種々の問題点

を有しており、例えば硬質クロムめつきはめつき速度が小さく、且つ耐熱性、耐薬品性に劣り、潤滑剤を使用しない場合には、耐摩耗性が十分発揮されない。更に、めつきに使用するクロム酸は公5 害防止の点からも問題がある。

また、複合ニッケルーリン電気めつきはめつき被膜の柔軟性に乏しく、熱安定性に劣る上に、更にめつき速度も小さいという問題を有している。

更にまた、無電解複合めつき方法はめつき速度10 が非常に小さく、めつき浴の構成成分として有機錯化剤を大量に使用するのでめつき被膜中にこれらの成分が共析し、めつき物性を低下させるという問題がある上に、無電解めつき法では電気めつき法に比べてコストが高くつくという問題も有し15 ている。

## 発明の概要

本発明者らは上記事情に鑑み、複合電気ニッケル又はニッケル合金めつき法により耐摩耗性等に優れた電気めつき被膜を得る方法につき鋭意研究20 を行なつた結果、アミンポラン化合物又はアミンポラン化合物と第4級アンモニウム塩とを水不溶性物質(複合材)を分散含有する複合電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液に添加し、このめつき液を用いて被めつき物を電気めつきし25 た場合、得られためつき被膜は耐摩耗性に非常に優れていると共に、その複合材の種類に応じて潤

滑性、非粘着性、離型性、撥水性、撥油性、接着性、耐酸化性、耐熱性、耐食性、耐焼付性等の特性が付与されることを知見した。

即ち、アミンボラン化合物と金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに繊維から選ばれる1種以上の水不溶性物質とを含む複合ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて得られた電気複合めつき被膜は、従来の複合ニッケル及びニッケル合金液から得られた電気複合めつき被膜は勿論のこと、ジメチルアミンボラン等のホウ素化合物を還元剤とする無電解複合ニッケル-ホウ素合金めつき被膜よりも耐摩耗性に優れています。特にアミンボラン化合物と第4級アンモニウム塩とを併用してこれらと水不溶性物質とを含むめつき液を用いた場合には、得られためつき被膜は一層耐摩耗性に優れると共に、耐熱性も大幅に改善されることを知見し、本発明をなすに至つたものである。

従つて、本発明はアミンボラン化合物と金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに繊維から選ばれる1種以上の水不溶性物質とを含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とする電気めつき方法、及び

アミンボラン化合物と、第4級アンモニウム塩と、金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに繊維から選ばれる1種以上の水不溶性物質とを含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とする電気めつき方法を提供するものである。

本発明の方法によれば、電気めつき方法を採用するので無電解めつき法に比較してめつき速度が大きく、まためつき被膜の内部応力を小さくすることもでき、しかもめつきコストも安価である上、全硫酸塩浴、全塩化物浴、ワット浴、スルフアミン酸浴等の錯化剤を含有しないいわゆる単純塩浴を使用することも可能であり、これにより排水処理上の問題を少なくすることができる。

以下、更に詳しく本発明を説明する。  
発明の構成

本発明に係るめつき方法はアミンボラン化合物と必要により第4級アンモニウム塩とを金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに繊維から選ばれ

る1種以上の水不溶性物質とを分散含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液に添加した複合めつき液を用いて被めつき物を電気めつきするものである。

- 5 ここで、電気ニッケル合金めつき液を使用する場合、ニッケルと合金を形成する金属又は非金属としては、コバルト、鉄、錫、鉛、銅、クロム、亜鉛、ビスマス、インジウム、タンクステン、モリブデン、砒素、アンチモン、リン等が挙げられるが、耐摩耗性等の点からは、コバルト、鉄、タンクステン、リンが好ましい。これらの合金成分の含有量は必ずしも制限されないが、めつき被膜中に20% (重量%、以下同じ) 以下、特に5%以下含有することが好ましい。
- 10 また、電気ニッケルめつき液及び電気ニッケル合金めつき液としては、全硫酸浴、全塩化物浴、ワット浴、スルフアミン酸浴、無機又は有機化合物による錯化浴、ホウツ化浴等が用いられる。
- 15 これらめつき液のpH、それにめつき条件は、使用するめつき液の種類等によって選定され、例えばpHは約1~14、特に約2~13、めつき温度は約10~90°C、特に約35~60°C、陰極電流密度(Dk)は約0.01~100A/dm<sup>2</sup>、特に約0.1~10A/dm<sup>2</sup>とすることができる。また、必要により液搅拌を行なうこともできるが、この場合液搅拌方法としては、空気搅拌、カソードロッキング、ポンプによる液循環、プロペラ式搅拌機による液搅拌等の方法が採用し得る。
- 20 なお、めつき液中の塩類濃度を高くすると共に、めつき温度を高めし、かつ強搅拌を採用することにより高速めつきを行なうことができ、また通常のラツクを用いるめつき法以外に、めつき液中の塩濃度、めつき条件を適宜選定することにより、パレルめつき、振動めつき等の各種めつき法を採用し得る。
- 25 本発明に使用し得る電気ニッケルめつき液の代表的な例を下記に示す。
- |    |                                       |                    |
|----|---------------------------------------|--------------------|
| 1  | NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 280g/l             |
|    | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 45 //              |
| 40 | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 40 //              |
|    | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 40 //              |
|    | pH                                    | 5.0                |
|    | 温度                                    | 55°C               |
|    | Dk                                    | 5A/dm <sup>2</sup> |

2	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	280 g / ℥	Dk	2 ~ 3A / d m <sup>2</sup>
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 //	10 NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	80 ~ 150 g / ℥
	pH	5.0	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	40 ~ 110 //
	温度	55°C	硫酸第1鉄	5 ~ 20 //
	Dk	4A / d m <sup>2</sup> 5	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40 ~ 50 //
3	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	60 g / ℥	pH	2.8 ~ 3.5
	エチレンジアミン	120 //	温度	55 ~ 65°C
	NaOH	80 //	Dk	2 ~ 8A / d m <sup>2</sup>
	pH	12.5		なお、合金めつきの場合は上記の液に合金化に
	温度	55°C	10	必要な適宜な塩類を添加する。
	Dk	3A / d m <sup>2</sup>		本発明においては、上述した電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液にアミンボラン化合物を添加するものであるが、この場合アミンボラン化合物としては、例えばトリメチルアミンボラン、モルフォリンボラン、N-メチルモルフォリンボラン、モルフォリンジエチルボラン、ターシャリーブチルアミンボラン、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、ビリジンボラン、ピコリンボラン、ジメチルプロピルアミンボラン、アニリンボラン、ジメチルアミンジメチルボラン、トリエチルアミンボラン、ジメチルドデシルアミンボラン、ビリジンボラン、ビペラジンボラン、2-メトキシエチルジメチルアミンボラン、ジイソプロピルアミンボラン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合せて使用することができる。これらのうちでは特に下記A、B及びC式で示される第3級アミンのボラン付加体が好適に用いられる。
4	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	80 g / ℥		
	クエン酸ナトリウム	40 //		
	乳酸	20 //		
	pH	7.0	15	
	温度	40°C		
	Dk	3A / d m <sup>2</sup>		
5	NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	60 g / ℥		
	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20 //		
	ビロリン酸カリウム	150 //	20	
	pH	10.0		
	温度	60°C		
	Dk	3A / d m <sup>2</sup>		
6	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	250 g / ℥		
	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	40 //	25	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 //		
	pH(アンモニアで調整)	8.5		
	温度	50°C		
	Dk	4A / d m <sup>2</sup>		
7	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	220 g / ℥	30	R <sub>2</sub> R <sub>1</sub> —N(BH <sub>3</sub> ) R <sub>3</sub>
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 //		…(A)
	pH	3.0 ~ 4.5		
	温度	50 ~ 60°C		(但し、R <sub>1</sub> 、R <sub>2</sub> 及びR <sub>3</sub> はそれぞれメチル基又はエチル基を示し、R <sub>1</sub> 、R <sub>2</sub> 及びR <sub>3</sub> は互に同じで
	Dk	7A / d m <sup>2</sup>		7A / d m <sup>2</sup> はあつても異なつていてもよい。)
8	スルファミン酸ニッケル	300 g / ℥	35	
	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	10 //	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>3</sub>	…(B)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 //		(但し、nは1 ~ 4の整数である)
	pH	3.5 ~ 4.5		
	温度	30 ~ 60°C		
	Dk	2 ~ 25A / d m <sup>2</sup>	40	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —R O \ / N(BH <sub>3</sub> ) CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>
9	スルファミン酸ニッケル	450 g / ℥		…(C)
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 //		(但し、Rはメチル基又はエチル基を示す。)
	pH	3 ~ 5		上記の第3級アミンボランは、水及びニッケル、コバルト、鉄イオン等によつて分解され難い
	温度	40 ~ 60°C		

ため、全硫酸浴、全塩化物浴、ワット浴、スルフアミン酸浴等の錯化剤を含まない単純塩浴に対して好適に使用し得る。これに対し、第1級アミンボランや第2級アミンボランは水、ニツケル、ユバルト、鉄イオン等によって若干分解されることがあるので、めつき浴のpHを上げたり、これらのイオンを封鎖する錯化剤を添加することが好ましい。

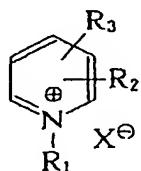
なお、上述したアミンボラン化合物の添加量は4g/l以下、好ましくは1~2g/l、特に0.5~1g/lである。

また、上記アミンボラン化合物を使用する場合、特に第1級及び第2級アミンを使用する場合、めつき液によるこれらアミンボラン化合物の分解及びアノード表面におけるアミンボラン化合物の分解を抑制する添加剤、例示すると2,2'-チオジエタノール、3,3'-チオジプロピオニトリル、2-メルカブト-1-メチルイミダゾール、3,3'-イミノジプロピオニトリル、4-アミノベンゾニトリル、カドミウム塩、水銀塩、鉛塩、タリウム塩、1,1,3,3-テトラメチルチオ尿素、チオ尿素、ヨウ素酸塩、臭素酸塩等の1種又は2種以上を通常0.1g/l以下の濃度で添加することができる。

更に、上記アミンボラン化合物に加えて、NaBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub>、ジボラン、テトラボラン、デカボラン化合物等を添加することができる。

また、本発明においては上述したアミンボラン化合物に加えて第4級アンモニウム塩を添加することができ、アミンボラン化合物と第4級アンモニウム塩とを併用することにより、めつき被膜の耐摩耗性を更に向上させることができる。

この場合、第4級アンモニウム塩としては、下記D式で示されるビリジン骨格を有する第4級アンモニウム塐並びにE式及びF式で示される化合物が好適に用いられる。



…(D)

但し、D式において、

R<sub>1</sub>は(1) 炭素数1~18の鎖状アルキル基：

(2) 炭素数1~18の環状アルキル基：

(3) 合計炭素数6~18で、1個以上の芳香環を含有する基：

5 (4) 炭素数3~15のヘテロ環を含有する基：

(5) 炭素数9~18の芳香環及びヘテロ環を含有する基；

(6) ヒドロキシエチル基；

(7) ヒドロキシプロピル基；又は

10 (8) エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの重合物で重合度20までのものであり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ

(1) 炭素数1~4のアルキル基；

(2) カルボキシル基又はその水素原子が金属原子

15 で置換されたもの；

(3) -CONH<sub>2</sub>又はその誘導体；又は

(4) 水素原子

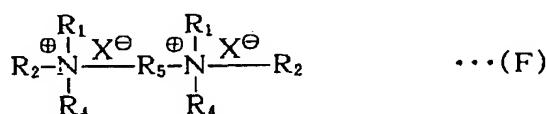
であるか（なお、R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>は互に同一であつても異なつてもよく、またオルト、メタ、パラ位

20 のいずれの位置関係にあつてもよい）、或いは

(5) R<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>で環を形成する

（例えはベンゼン環を形成することにより、ビリジン環との間でキノリン、イソキノリン等の環状体を形成する）ものであり、そして

25 X<sup>⊖</sup>はハロゲンイオン、NO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>等である。



35 但し、E及びF式において、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基であり（R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互に同じでも異なつてもよい）、

R<sub>3</sub>は炭素数1~18の鎖状アルキル基、ヒドロ

40 キシアルキル基、環状アルキル基、炭素数6~18で芳香環を含有する基、炭素数3~15でヘテロ環を含有する基、又は炭素数9~18で芳香環とヘテロ環とを含有する基であり、

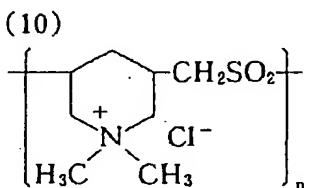
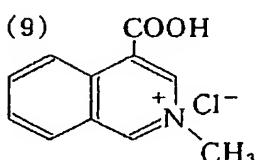
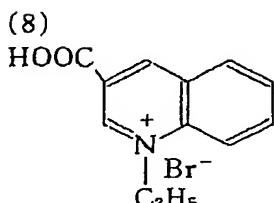
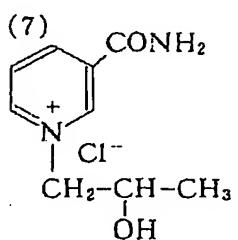
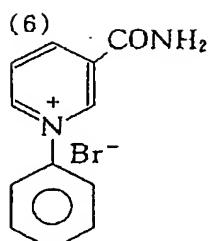
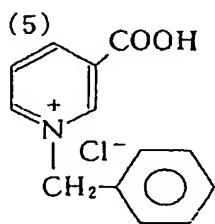
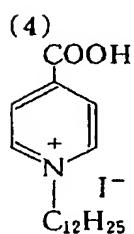
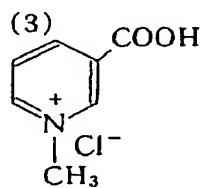
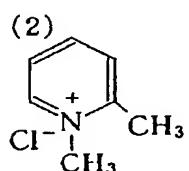
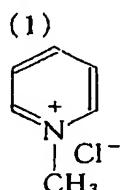
R<sub>4</sub>は-CH<sub>2</sub>COOH基、その水素原子を金属原

子で置換したもの、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドの重合物の重合度20までのもの、又はベンジル基又はその誘導体であり、

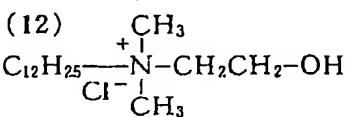
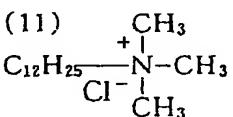
$R_s$ は炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基であり、そして

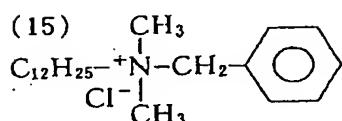
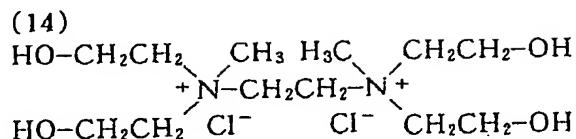
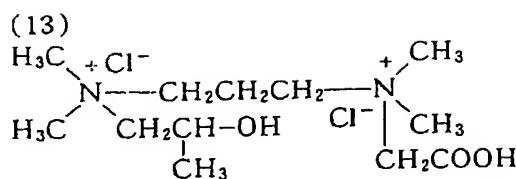
$X^-$ はハロゲンイオン、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CH_3COO^-$ 等である。

以下に本発明に明るい第4級アンモニウム塩の代表例を示す。



(但し、nは約10)





上述した第4級アンモニウム塩は、その1種を単独で使用しても2種以上の組合せて用いてよい。その添加量は必ずしも制限されないが、0.01～10g/ℓ、特に0.1～1g/ℓとすることが好ましい。

本発明においては上記アミンポラン化合物又はアミンポラン化合物と併用する第4級アンモニウム塩と共に、金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに纖維から選ばれる水不溶性物質とを含有するめつき液を使用するものであつて、使用する金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに纖維から選ばれる水不溶性物質は、めつき被膜に要求される特性に応じて適宜選定され、例示すると各種金属粉粒物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{ThO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_3$ 等の酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{C}$ — $\text{BN}$ 等の窒化物、 $\text{TiC}$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{ZrC}$ 等の炭化物、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{B}_2$ 等の硼化物、更にフッ化黒鉛、ダイヤモンド等の炭素の同素体、 $\text{MoS}_2$ 、その他の無機微粒子、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、エポキシ樹脂、ゴムラテックス、その他の有機微粒子、ガラス纖維、炭素纖維、各種金属のホイスカー、その他の無機纖維、種々の有機纖維が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられるが、特に摺動部材にめつきする場合は硬質或いは潤滑性のものが好適に使用される。

なお、前記微粒子としては平均粒径0.01～200μm、特に0.1～20μmのものを使用することが好ましく、纖維としては長さ0.01～2000μm、特に0.1

～60μmのものを使用することが好ましい。また、これら微粒子、纖維の添加量は、つめき液1ℓ中5～500g、特に20～100gとすることが好ましい。

なお、本発明において、電気ニッケル又はニッケル合金めつき液には必要に応じて通常これらめつき液に使用する一次光沢剤又は応力減少剤や二次光沢剤又はレベラーを加えても差支えない。

20 この場合、一次光沢剤又は応力減少剤としては、サツカリンナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、2, 7-ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、1, 3, 6-ナフタリントリスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホンアミド、3, 3-チオジブロビオニトリル、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、アゾジスルホン酸ナトリウム、クマリン、安息香酸、フタル酸、樟脑酸、酢酸等が例示され、これらの1種又は2種以上を通常0.01～10g/ℓ、特に0.01～0.3g/ℓの範囲で添加することができるが、有機又は無機硫黄化合物を多量に添加するとめつき被膜中の硫黄量が多くなり、めつき被膜の耐摩耗性を低下させたり、加熱による変色を生じさせたり、更には耐食性を低下させ、硫黄脆性を生じさせる場合があるので、硫黄化合物は添加しないか、添加しても少量とすることが好ましい。

また、二次光沢剤又はレベラーとしては、2-ブチニ-1, 4-ジオール、プロパギルアルコール、2-ブチニ-1, 4-ジオールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加した化合物、プロパギルアルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加した化合物、アリールスルホン酸ナトリウム、プロバルギルスルホン酸ナトリウム、3, 3-チオジブロビオニトリル、ホル

マリン、更には1-ジメチルアミノ-2-プロピル、1-ジエチルアミノ-2-プロピル、1-ジメチルアミノ-4-ヒドロキシ-2-プロピル、1-ジエチルアミノ-4-ヒドロキシ-2-プロピルなどといったアミノアセチレン化合物やアミノアセチレンアルコール等が例示され、これらの1種又は2種以上が使用し得るが、これらの中では特に耐摩耗性の点でアミノアセチレン化合物、アミノアセチレンアルコールが好適に用いられる。その添加量は、多量に添加するためつき応力が増大するので少なめとすることが望ましく、0.01～0.5g/l、特に0.01～0.3g/l程度が適当である。

本発明に係るめつき方法は上述したようにアミンボラン化合物と更に必要により第4級アンモニウム塩とを金属、水不溶性無機及び有機微粒子並びに繊維から選ばれる1種以上の水不溶性物質を含有する電気ニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液に添加しためつき液を用いて被めつき物を電気めつきするもので、被めつき物を陰極として陽極との間に所用の電圧を印加し、電気めつきを行なうものであるが、この場合被めつき物としては、スチール、鉄、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、これらの合金等の金属素材、プラスチックやセラミック等の非金属素材に導電化処理を施したものなどが使用し得、またこれらに直接本発明のめつき処理を施すこともできるが、銅、無光沢ニッケル、半光沢ニッケル、光沢ニッケルなどの下地めつき被膜を単層又は複層形成した上に本発明めつき処理を施すこともできる。なお、陽極としては、炭素棒、白金板等の不溶性陽極を用いてもよいが、ニッケル板、ニッケルボール等のニッケル陽極が好ましく、例えば電気ニッケル、デボラライズドニッケル、カーボナイズドニッケル等を用いることができる。

本発明のめつき方法が好適に用いられる被めつき物としては、具体的にピストン、オートバイ、船外機等のアルミ製シリンダー、ロータリーエンジンのセンターハウジング、アルミ製ライナー、機械の摺動部品、金型、送りロール、調理用器物、縫製用具等を挙げることができ、これら被めつき物の種類に応じた前処理を施した後、本発明のめつき方法を適用するものである。

この場合、被めつき物に形成されるめつき被膜

の厚さは必ずしも限定されるものではなく、被めつき物の種類、用途に応じ適宜選択されるものであるが、通常1～100μm、特に5～20μmとすることが好ましい。

- 5 このようにして形成された本発明によるめつき被膜はその硬度が高く、マイクロビッカース硬度で700～800の値を示す。この硬度は硬質クロムめつきの硬度に匹敵しており、この高い硬度の故に耐摩耗性が向上したものである。
- 10 また、本発明によるめつき被膜は耐熱、耐酸化性にも優れており、例えば大気中で400°C、1時間熱処理を行なつた場合、硬質クロムめつき又はニッケルーリン合金めつきによる被膜の表面は著しく変色するが、本発明によるめつき被膜では変色は認められない。このことは摩擦熱によつて本発明のめつき被膜が酸化されて変質することが少なく、それによつても耐摩耗性が向上したものである。更に、本発明によるめつき被膜は半田付け性、ろう接性、溶接性に優れている。従つて、この被膜表面に鉛、錫、半田を施すことが容易であり、かつ潤滑性が重要である軸受部品に好適に使用され、更に接合をも容易に行なうことができるという利点を有している。

#### 発明の効果

- 15 25 本発明方法はアミンボラン化合物又はアミンボラン化合物と第4級アンモニウムとを含有し、更に水不溶性物質を含有するニッケルめつき液又はニッケル合金めつき液を用いて被めつき物を電気めつきすることを特徴とするもので、本発明法によつて得られためつき被膜は耐摩耗性に非常に優れていると共に、潤滑性、非粘着性、離型性、撥水性、撥油性、接着性、耐酸化性、耐熱性、耐食性、耐焼付性等の特性が与えられ、種々の機械部品、摺動部品等に対し耐摩耗性等を付与するため
- 20 30 35 のめつき方法として有効に採用することができる。

以下、実施例と比較例を示し本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

ASTMD-2714-68に記載の6.35mmの試験用固定プロックを被めつき物として用いた。これを脱脂、水洗、酸洗、水洗した後、下記組成のめつき液及びめつき条件で電気ニッケルめつきを行なつ

た。

めつき液組成

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

280 g / l

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

20 //

$\text{H}_3\text{BO}_3$

40 //

$\text{SiC}$

50 //

N-ベンジルニコチン酸塩化物

0.3 //

ジメチルアミンボラン

0.5 //

pH

5.0

めつき条件

陰極電流密度

3A / d m<sup>2</sup>

めつき温度

45°C

搅拌

ポンプによる液循環

陽極

ニッケル

めつき膜厚

25 μm

〔実施例 2〕

$\text{SiC}$ の代りに  $\alpha$ -BNを40 g / l加え、ジメチルアミンボランの代わりにトリメチルアミンボランを使用した以外は実施例1と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔実施例 3〕

$\text{SiC}$ の代りにポリテトラフルオロエチレン100 g / lと新たにドデシルトリメチルアノニウムクロリド0.5 g / lとを添加して以外は実施例1と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔実施例 4〕

N-ベンジルニコチン酸塩化物を添加しない以外は実施例3と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔比較例 1〕

下記組成のめつき液及びめつき条件で実施例と同様の固定プロツクを被めつき物として電気ニッケルめつきを行なつた。

めつき液組成

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

280 g / l

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

20 //

$\text{H}_3\text{BO}_3$

40 //

サツカリンナトリウム

2 //

ブチルジオール

0.2 //

pH

5.0

めつき条件

陰極電流密度

3A / d m<sup>2</sup>

めつき温度

45°C

搅拌

陽極

めつき膜厚

空気

ニッケル

25 μm

〔比較例 2〕

$\text{SiC}$ を添加しない以外は実施例1と同様にして被めつき物を電気めつきを行なつた。〔比較例3〕

比較例1のめつき液に  $\text{SiC}$ を50 g / lを添加し、空気搅拌の代りにポンプによる液循環を行なつた以外は比較例1と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔比較例 4〕

比較例1のめつき液に  $\alpha$ -BNを400 g / lを添加し、空気搅拌の代りにポンプによる液循環を行なつた以外は比較例1と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔比較例 5〕

比較例1のめつき液にポリテトラフルオロエチレン100 g / lとドデシルトリメチルアノニウムクロリド0.5 g / lを添加し、空気搅拌の代りにポンプによる液循環を行なつた以外は比較例1と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

〔比較例 6〕

下記組成のめつき液及びめつき条件で固定プロツクを被めつき物として無電解ニッケルめつきを行なつた。

めつき液組成

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

25 g / l

酢酸ナトリウム

21 //

ジメチルアミンボラン

1 //

pH

5.0

めつき条件

めつき温度

70°C

搅拌

スターラー

めつき膜厚

25 μm

〔比較例 7〕

比較例6のめつき液に  $\text{SiC}$ を50 g / lを添加した以外は比較例6と同様にして被めつき物に無電解めつきを行なつた。

〔比較例 8〕

比較例6のめつき液に  $\alpha$ -BNを40 g / lを添加した以外は比較例6と同様にして被めつき物に無電解めつきを行なつた。

## 〔比較例 9〕

比較例 6 のめつき液にポリテトラフルオロエチレン 100 g / ℥ と ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド 0.5 g / ℥ とを添加した以外は比較例 6 と同様にして被めつき物に無電解めつきを行なつた。

## 〔比較例 10〕

実施例 1 のめつき液からジメチルアミンボランを除いためつき液を使用し、実施例 1 と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

## 〔比較例 11〕

実施例 2 のめつき液からトリメチルアミンボランを除いためつき液を使用し、実施例 2 と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

## 〔比較例 12〕

実施例 3 のめつき液からジメチルアミンボランを除いためつき液を使用し、実施例 3 と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

## 〔比較例 13〕

実施例 4 のめつき液からジメチルアミンボランを除いためつき液を使用し、実施例 4 と同様にして被めつき物に電気めつきを行なつた。

## 〔実施例 5〕

比較例 3 のめつき液にジメチルアミンボラン 0.5 g / ℥ を添加した以外は比較例 3 と同様にして電気めつきを行なつた。

次に、上記めつき液から得られた被めつき物のめつき被膜の耐摩耗性を下記方法によつて評価した。その結果を第 1 表に示す。

## 摩耗量測定法

ダウコーニング (Dow Corning) 社製 LFW-1 型試験機を用いて ASTMD-2714-68 に従い、上記めつきサンプルに 13.6 kg の荷重をかけ、約 25 °C の大気中で相手材を Rc27-33 鋼として潤滑剤を使用せずに 72 回転 / 分の速度で 5000 回転試験を行なつた。摩耗量は秤量により測定し、mg / kg · mm で表示した。

## 第 1 表

		摩耗量 (mg / kg · mm)
実施例	1	$4.5 \times 10^{-6}$
	2	$3.4 \times 10^{-6}$
	3	$0.7 \times 10^{-6}$
	4	$2.2 \times 10^{-6}$
	5	$3.1 \times 10^{-6}$
比較例	1	$53.3 \times 10^{-6}$
	2	$6.9 \times 10^{-6}$
	3	$28.8 \times 10^{-6}$
	4	$12.3 \times 10^{-6}$
	5	$7.2 \times 10^{-6}$
	6	$10.5 \times 10^{-6}$
	7	$9.0 \times 10^{-6}$
	8	$7.3 \times 10^{-6}$
	9	$4.9 \times 10^{-6}$
	10	$11.6 \times 10^{-6}$
	11	$7.0 \times 10^{-6}$
	12	$6.8 \times 10^{-6}$
	13	$8.9 \times 10^{-6}$

第 1 表の結果より、本発明方法によるめつき被膜は耐摩耗性が優れていることが知見される。